

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-153858
(43)Date of publication of application : 01.07.1991

(51)Int.Cl.

C23C 8/18

(21)Application number : 01-291926
(22)Date of filing : 09.11.1989

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD
(72)Inventor : TOMARI HARUO
TERADA MAKOTO

(54) STAINLESS STEEL HAVING ELUTION RESISTANCE IN HIGH TEMPERATURE WATER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a stainless steel excellent in elution resistance in high temp. water by forming an oxide film consisting of an oxide layer in which the amount of Cr-containing oxide is larger than the amount of Cr-free oxide on the surface of a base material composed of stainless steel by means of surface oxidation treatment.

CONSTITUTION: A stainless steel is heated in an oxygen-containing atmosphere to undergo the surface oxydation treatment of the stainless steel, by which an oxide film consisting of an oxide layer wherein the amount of Cr-containing oxide is larger than the amount of Cr-free oxide is formed on the stainless-steel surface. Further, it is desirable to regulate the thickness of this oxide film to 50-1000 \AA . By this method, the stainless steel in which stainless steel components, such as Ni, Fe, Co, and Mn, are difficult to elute in high temp. water can be obtained. This stainless steel is suitable for cooling water system piping for the nuclear power plant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月1日

C 23 C 8/18

7139-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高温水中耐溶出性ステンレス鋼

⑯ 特 願 平1-291926

⑰ 出 願 平1(1989)11月9日

⑱ 発 明 者 泊 里 治 夫 兵庫県高砂市米田町神爪355-27.
 ⑲ 発 明 者 寺 田 誠 兵庫県姫路市御国野町深志野950-2
 ⑳ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 金丸 章一

明 細 書

1. 発明の名称

高温水中耐溶出性ステンレス鋼

2. 特許請求の範囲

(1) 表面酸化処理により生成された酸化皮膜を有する高温水中耐溶出性ステンレス鋼であって、前記酸化皮膜が、Cr含有酸化物をCr非含有酸化物より多く含む酸化物よりなる層からなることを特徴とする高温水中耐溶出性ステンレス鋼。

(2) 表面酸化処理により生成された酸化皮膜を有する高温水中耐溶出性ステンレス鋼であって、前記酸化皮膜が、該ステンレス鋼母材表面に密着し、Cr含有酸化物をCr非含有酸化物より多く含む酸化物よりなる層と、該層に密着して存し、Cr非含有酸化物をCr含有酸化物より多く含む酸化物よりなる厚み50μm以下の層とから構成されていることを特徴とする高温水中耐溶出性ステンレス鋼。

(3) 前記Cr含有酸化物をCr非含有酸化物より多く含む酸化物よりなる層が、厚み50μm~1000μmである請求項1及び請求項2に記載の高温水中耐溶

出性ステンレス鋼。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高温水中耐溶出性ステンレス鋼に関し、詳細には、高温水中においてNi、Fe、Co、Mn等のステンレス鋼成分の溶出が生じ難いステンレス鋼に関し、特に原子力発電プラントの冷却水系配管に使用して好適な高温水中耐溶出性ステンレス鋼に関する。

(従来の技術)

原子力発電プラントの冷却水系配管などの構成材料としては、優れた耐食性が要求される関係上、従来よりステンレス鋼が多く使用されている。

ところが、近年、原子力発電プラントの長年の稼働に伴って、冷却水系配管に放射性核種が蓄積して、配管から発せられる放射線量率が高まり、そのため定期点検作業時の被曝線量が增大するという深刻な問題点が出てきている。

上記放射性核種の蓄積の機構に関しては、一般に、冷却水系配管などの冷却水ループを構成する

金属材料が冷却水により腐食し、該腐食生成物が、原子炉炉心において燃料棒表面に付着して、中性子照射を受けて放射化され、該放射性核種を含む腐食生成物が、上記燃料棒表面から離脱し、冷却水ループ中を移行して一次冷却水系配管に付着、蓄積するものと考えられている。前、前記冷却水は熱交換により加熱されて高温になるので、前記腐食（即ち、金属イオンの溶出）は高温水中で生じることになる。

上記放射性核種には、 ^{60}Co 、 ^{54}Co 、 ^{59}Fe 、 ^{54}Mn 、 ^{51}Cr 等があり、現在稼働している原子力発電プラントでの ^{60}Co の主な溶出源は、冷却水系配管の主要金属材料のステンレス鋼であることが報告されている。

従って、前記点検作業時の被曝線量増大の問題点を根本的に解決するためには、原子力発電プラントのステンレス鋼からの冷却水（即ち高温水）中への放射性核種元素の溶出を極力抑制すればよい。そこで、かかる放射性核種元素の溶出を抑制すべく、ステンレス鋼を高温高圧の水に接触させ

てステンレス鋼の表面に皮膜を形成させる高温水処理方法が提案されている（特開昭 59-089775号公報）。

（発明が解決しようとする課題）

ところが、前記提案の高温水処理方法は、放射性核種元素の溶出抑制効果がおお不十分であり、前記点検作業時の被曝線量増大の問題点を有効に解決するには到っていない。即ち、かかる方法により処理されたステンレス鋼であっても、原子力発電プラントの冷却水中での耐溶出性が低く、放射性核種元素の溶出・蓄積による放射線量率の増大が起こり、点検作業時の被曝線量の増量を低水準に抑制し得ない。

本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は従来における以上のような問題点を解消し、高温水中での耐溶出性が優れ、特に、原子力発電プラントの冷却水中への放射性核種元素の溶出が生じ難い高温水中耐溶出性ステンレス鋼を提供しようとするものである。

（課題を解決するための手段）

上記の目的を達成するために、本発明に係る高温水中耐溶出性ステンレス鋼は、次のような構成としている。

即ち、請求項1に記載のステンレス鋼は、表面酸化处理により生成された酸化皮膜を有する高温水中耐溶出性ステンレス鋼であって、前記酸化皮膜が、Cr含有酸化物をCr非含有酸化物より多く含む酸化物よりなる層からなることを特徴とする高温水中耐溶出性ステンレス鋼である。

請求項2に記載のステンレス鋼は、表面酸化处理により生成された酸化皮膜を有する高温水中耐溶出性ステンレス鋼であって、前記酸化皮膜が、該ステンレス鋼母材表面に密着し、Cr含有酸化物をCr非含有酸化物より多く含む酸化物よりなる層と、該層に密着して存し、Cr非含有酸化物をCr含有酸化物より多く含む酸化物よりなる厚み50Å以下の層とから構成されていることを特徴とする高温水中耐溶出性ステンレス鋼である。

請求項3に記載のステンレス鋼は、前記Cr含有酸化物をCr非含有酸化物より多く含む酸化物より

なる層が、厚み50Å～1000Åである請求項1及び請求項2に記載の高温水中耐溶出性ステンレス鋼である。

（作用）

本発明は、表面酸化处理により表面に酸化皮膜を生成させたステンレス鋼（以降、酸化处理ステンレス鋼という）、該酸化皮膜の一部を酸で溶解して除去したステンレス鋼（以降、酸化・溶解処理ステンレス鋼という）、及び、非酸化处理ステンレス鋼について、表面皮膜を分析し、又、高温水中での耐溶出性試験を行い、その結果得られた下記知見に基づくものである。

即ち、酸化处理ステンレス鋼の酸化皮膜は、非酸化处理ステンレス鋼の自然生成酸化皮膜（30Å程度以下）に比して厚く、Cr、Fe、Ni等を含有する酸化物よりなるが、第4図に示す如く、Cr含有酸化物及びFe含有酸化物の量が圧倒的に多く、その他の酸化物の量は極めて少ない。又、鋼母材表面近 ではCr含有酸化物の割合が大きく、皮膜表面近傍ではFe含有酸化物の割合が大きい。従って

、酸化処理ステンレス鋼の酸化皮膜は、Cr非含有酸化物よりもCr含有酸化物を多く含む酸化物よりなる下層（以降、富Cr酸化物層という）と、Cr含有酸化物よりもCr非含有酸化物を多く含む酸化物よりなる上層（以降、富Fe酸化物層という）とから構成されていると言える。尚、上記Cr非含有酸化物とは、Crを実質的に含まない酸化物、即ちCr以外の酸化物であり、量的にはFe含有酸化物が最も多い。

酸化・溶解処理ステンレス鋼の酸化皮膜は、上記酸化皮膜の一部を溶解除去した結果、表面に残存する皮膜であるので、富Cr酸化物層（下層）と上記酸化皮膜に比し厚みが薄い富Fe酸化物層（上層）とから構成されるか、又は、上記富Cr酸化物層に比し厚みが同等もしくはそれ以下の富Cr酸化物層のみから構成される。尚、かかる構成の酸化皮膜、即ち上記表面残存皮膜も、表面酸化処理により生成された酸化皮膜である。

前記酸化処理ステンレス鋼及び酸化・溶解処理ステンレス鋼について耐溶出性試験を行った。そ

ステンレス鋼Wという）は、高温水中でのステンレス鋼成分の溶出が極めて生じ難く、高温水中耐溶出性が極めて優れたものになり得るという知見が得られた。

そこで、本発明に係る請求項1に記載のステンレス鋼は、前述した如く、表面酸化処理により生成された酸化皮膜を有する高温水中耐溶出性ステンレス鋼であって、該酸化皮膜が、Cr含有酸化物をCr非含有酸化物より多く含む酸化物よりなる層からなるようにしている。即ち、前記ステンレス鋼Sになるようにしている。

又、請求項2に記載のステンレス鋼は、表面酸化処理により生成された酸化皮膜を有する高温水中耐溶出性ステンレス鋼であって、該酸化皮膜が、該ステンレス鋼母材表面に密着し、Cr含有酸化物をCr非含有酸化物より多く含む酸化物よりなる層と、該層に密着して存し、Cr非含有酸化物をCr含有酸化物より多く含む酸化物よりなる厚み50Å以下の層とから構成されるようにしている。即ち、前記ステンレス鋼Wになるようにしている。

の結果、酸化皮膜を前記の如く富Cr酸化物層のみから構成したものにすると、該富Cr酸化物層が高温水中でのステンレス鋼母材の溶出を防止し、又、該富Cr酸化物層自体は耐溶出性が極めて優れており、そのため高温水中でのステンレス鋼成分の溶出が極めて生じ難くなることが判った。

又、富Cr酸化物層（下層）と富Fe酸化物層（上層）とから構成した酸化皮膜にすると、該富Cr酸化物層により母材の溶出が防止される。このとき富Fe酸化物層からのFeの溶出が問題となるが、富Fe酸化物層の厚みを50Å以下にすると、かかるFeの溶出の総量が大変少ないので、該溶出Feの蓄積による放射線量率の増大は殆ど起こらなくなることが判った。

以上のように、表面酸化処理により生成された酸化皮膜であって、富Cr酸化物層のみから構成された酸化皮膜を有するステンレス鋼（以下ステンレス鋼Sという）、又は、富Cr酸化物層（下層）と厚みが50Å以下の富Fe酸化物層（上層）とから構成された酸化皮膜を有するステンレス鋼（以下

故に、前記ステンレス鋼（請求項1及び2に記載のステンレス鋼）は、高温水中でのステンレス鋼成分の溶出が極めて生じ難く、高温水中での耐溶出性が優れたものになる。従って、これを原子力発電プラントの冷却水系配管に使用すれば、冷却水中への放射性核種元素の溶出・蓄積による放射線量率の増大が起こり難く、点検作業時の被曝線量の増量を低水準に抑制し得るようになる。

前記富Cr酸化物層は、厚いほど高温水中でのステンレス鋼母材の溶出を防止する作用効果が大きく、該効果は特に50Å以上において顕著に増大する。しかし表面酸化処理により生成された酸化皮膜は1000Åを超えると緻密でなくなり、その結果耐溶出性が劣化する。従って、富Cr酸化物層の厚みは50Å～1000Åにすることが望ましい。

本発明において酸化皮膜の種類は、前述の如く表面酸化処理により生成されたものになっている。これは、酸化皮膜を表面酸化処理以外のCVD等の方法により生成する場合は、生成皮膜とステンレス鋼母材表面との密着性が悪いため、母材の溶出

が起こり易く、又、皮膜生成前に表面滑浄化処理を要する等のため皮膜生成処理が困難であるが、これに対して表面酸化処理により生成された酸化皮膜は、酸化処理の際に酸化皮膜構成元素がステンレス鋼母材から直接供給されるので、母材との密着性が優れており、又、皮膜生成処理が容易であるからである。

尚、本発明に係るステンレス鋼の製造方法としては、ステンレス鋼に表面酸化処理を施す方法、又は、表面酸化処理を施した後、酸化皮膜の一部を電解法、酸による溶解法等の手段により除去する方法（酸化・除去方法）を採用し得るが、後者の酸化・除去方法の方が前述の如き構成の皮膜を得るのが容易であるので、酸化・除去方法を採用することが望ましい。

前記表面酸化処理は酸液を含む雰囲気中にてステンレス鋼を加熱して行えばよい。該雰囲気として気体又は液体を使用し得るが、液体を使用する場合は液量が多く、又、液体容器内圧力が高くなるので、容器を耐圧構造にする必要がある等

Aの結果を第4図に示す。酸化皮膜は富Cr酸化物層（下層）と富Fe酸化物層（上層）とからなる事が判る。又、第1表から判る如く、かかる富Cr及び富Fe酸化物層の厚みは、酸化処理温度が高いほど大きい。

次に、上記各試験片について耐溶出性試験を行った。該試験は、容量：200mlの静止型チタン製オートクレーブ中において、20ppbの溶存酸素を含むイオン交換水 100ml中に同種類の試験片10枚を浸漬し、215℃で500時間保持して行った。即ち、浸漬試験を計6回行ったことになる。浸漬試験後、オートクレーブ内の水と、沈着物及び吸着物を硝酸で溶解したものを採取し、これらの混合溶液について原子吸光分析法及び誘導結合プラズマ発光分光分析法により溶出したFe、Cr、Ni、Co、Mn量を測定し、金属イオンの溶出量を求めた。

上記溶出量を第1表に示す。又、該溶出量と富Cr酸化物層の厚みとの関係を第2図に示す。これらから判る如く、酸化処理或いは更に酸溶解したものは、非酸化処理材(No.6)に比して金属イオン

、設備的及び操業的に難しい面がある。それ故、雰囲気としては気体を使用する方が望ましい。

（実施例）

実施例1

組成がC:0.036, Si:0.42, Mn:1.80, P:0.028, S:0.003, Ni:9.99, Cr:18.23, Co:0.043重量%であり、冷延後溶体化処理されたステンレス鋼板から、厚み:1.5mm、幅:30mm、長さ:50mmの試験片を採取した後、#400エメリー紙にて全面研削した。

第1表に、実施例1に係る試験片(No.6~11)の上記研削以降の酸化処理条件、酸化皮膜の分析結果及び耐溶出性試験結果を示す。第1表に示す如く、上記研削後、No.6の試験片以外は大気中にて200, 300, 400℃又は500℃で1時間加熱して酸化処理した。No.10の試験片は更に皮膜の一部を酸溶解した。

上記各試験片についてイオンマイクロアナリシス(INA)を行い、酸化皮膜の厚み方向の成分分布を調査し、富Cr酸化物層及び富Fe酸化物層の厚みを求めた。400℃酸化処理後の試験片(No.9)のIN

の溶出量が少なく、酸化処理温度の上昇に伴って富Cr酸化物層の厚みが増大し、これに伴って溶出量が減少している。該減少傾向は、特に富Cr酸化物層の厚みが50Å以上において顕著である。

尚、上記No.6及び9の試験片の場合について、下記①式によりCrの相対溶出比を求めたところ、No.6のものは0.0002、No.9のものは0.0003であった。これはFeに比しCrは溶出量が極めて少なく、溶出量の殆どはFeによるものであることを示している。

$$\text{Crの相対溶出比} = (A_{Cr}/A_{Fe}) / (M_{Cr}/M_{Fe}) \quad \text{①}$$

但し、 A_{Cr}/A_{Fe} はFeの溶出量に対するCrの溶出量の比、 M_{Cr}/M_{Fe} は母材中のFe含有量に対するCr含有量の比である。

実施例2

実施例2に係る試験片(No.1~5)の酸化処理、皮膜分析結果及び耐溶出性試験結果を第1表に示す。該試験片は、実施例1と同様の研削、酸化処理を行った後、更に皮膜の一部を酸溶解したものである。上記酸溶解は、酸化処理後の試験片を、

第 1 表

区分	試験片 No	酸化処理時の加熱温度 ^{*1} (°C)	酸溶解 ^{*2} 時間 (sec)	富Cr含有酸化物層の厚さ (Å)	富Fe含有酸化物層の厚さ (Å)	金属イオン溶出量 (mg/m ²)
実施例 1 に係るもの	1	300	5	10	50	8
	2	400	5	20	80	7
	3	500	5	50	170	9
	4	400	2	40	100	8
	5	400	10	0	60	6
実施例 2 に係るもの	6	—	—	20	10	55
	7	200	—	20	20	42
	8	300	—	60	70	17
	9	400	—	70	110	13
	10	400	1	60	110	11
	11	500	—	140	210	14

注) *1 -- 保持時間: 1hr *2 -- 室温の10%硫酸に浸漬

室温の10%硫酸中に2、5又は10秒間浸漬する方法により行った。

上記酸溶解後、実施例1と同様のIMAを行い、富Cr酸化物層及び富Fe酸化物層の厚みを求めた。No.5の試験片(400℃酸化処理後10秒間硫酸浸漬のもの)のIMAの結果を第3図に示す。第3図から富Fe酸化物層(上層)は完全に溶解除去され、酸化皮膜は富Cr酸化物層のみからなる事が判る。又、第1表から判る如く、No.5の試験片以外は、厚み50Å以下の富Fe酸化物層が残っている。

次に、上記酸溶解後の試験片について実施例1と同様の耐溶出性試験、及び、金属イオンの溶出量の測定を行った。

上記溶出量を第1表に示す。又、該溶出量と、富Cr酸化物層及び富Fe酸化物層の厚みとの関係を第1図に示す。第1図において溶出量は○印の近傍に記載された数字(単位:mg/m²)により示される。尚、●印は実施例1の場合のものを示すものである。第1表から判る如く、実施例2の場合の溶出量は全て9mg/m²以下であり、実施例1の場合

に比して少ない。第1図から判る如く、富Cr酸化物層の厚み:50Å以上、且つ富Fe酸化物層の厚み:50Å以下の場合、特に溶出量が少ない。

尚、No.5の試験片の場合についてCrの相対溶出比を求めたところ、0.002であった。該値は前記No.6や9の試験片の場合に比して大きい、これはCr溶出量が多かったのではなく、No.5の試験片の方がFe溶出量が少なかったからである。

(発明の効果)

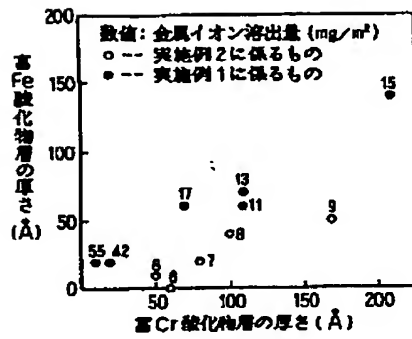
以上説明したように、本発明に係る高温水中耐溶出性ステンレス鋼は、高温水中での耐溶出性が優れているので、これを原子力発電プラントの冷却水系配管に使用すれば、該プラントの冷却水中への放射性核種元素の溶出・蓄積による放射線量の増大が起こり難くなり、そのため点検作業時の被曝線量の増量を低水準に抑制し得るようになる。又、原子力発電プラントにかかわらず、優れた耐食性を要する機器、装置用材料として好適に使用し得、それらの機器、装置の長寿命化が図れるようになるという効果もある。

4. 図面の簡単な説明

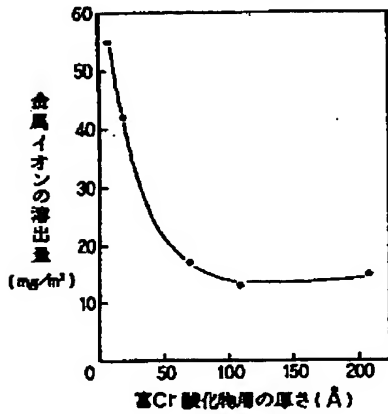
第1図は、実施例1及び2に係る金属イオンの溶出量と、富Cr酸化物層及び富Fe酸化物層の厚みとの関係を示す図、第2図は、実施例1に係る金属イオンの溶出量と富Cr酸化物層の厚みとの関係を示す図、第3図は、実施例2に係る酸化皮膜のイオンマイクロアナリシスの結果の一例を示す図、第4図は、実施例1に係る酸化皮膜のイオンマイクロアナリシスの結果の一例を示す図である。

特許出願人 株式会社 神戸製鋼所
代理人 弁理士 金丸 章一

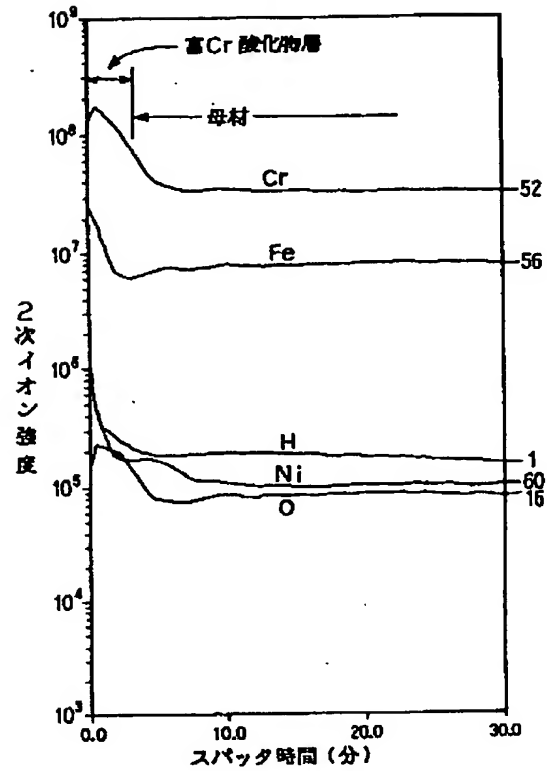
第1図



第2図



第3図



第4図

